

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-22872

⑤ Int. Cl.

C 07 D 405/06
409/06

識別記号

2 0 7
2 0 7

庁内整理番号

6761-4C
6529-4C

④ 公開 昭和64年(1989)1月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 ホトクロミック化合物

⑭ 特 願 昭62-177546

⑮ 出 願 昭62(1987)7月16日

⑯ 発 明 者 金 子 明
 ⑯ 発 明 者 石 塚 美 津 雄
 ⑯ 発 明 者 鈴 木 久 夫
 ⑯ 発 明 者 友 田 昭 彦
 ⑰ 出 願 人 ヤマハ株式会社
 ⑰ 代 理 人 弁理士 志賀 正武

静岡県浜松市中沢町10番1号 日本楽器製造株式会社内
 静岡県浜松市中沢町10番1号 日本楽器製造株式会社内
 静岡県浜松市中沢町10番1号 日本楽器製造株式会社内
 静岡県浜松市中沢町10番1号 日本楽器製造株式会社内
 静岡県浜松市中沢町10番1号 日本楽器製造株式会社内
 静岡県浜松市中沢町10番1号 外2名

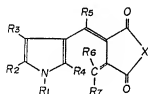
明 細 書

1. 発明の名称

ホトクロミック化合物

2. 特許請求の範囲

一般式、



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 はそれぞれ水素、ハロゲン、アルキル基、アリル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ビリル基、フリル基、チエニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基を示し、 R_2 はシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、エステル基、カルバモイル基を示し、 X は酸素または $N-R_8$ 基 (R_8 は水素、アルキル基、アリル基、アラルキル基を示す。) を

示す。)

で表わされるホトクロミック化合物。

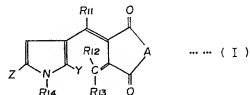
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、光記録、光記憶、複写媒体などに用いられるホトクロミック化合物に関する。

(従来の技術)

この種のホトクロミック化合物の1種に、特開昭61-267578号公報に開示されたものがある。この化合物は、次の一般式(I)で表わされるものである。



(式中、 R_{11} はアルキル基、アリル基またはアラルキル基を示し、 A は酸素または $N-R_{15}$ 基 (R_{15} は水素、アルキル基またはアリル基を示す。)) を示し、 R_{12} および R_{13} はそれぞれアルキル基、

アリル基、アラルキル基を示し、Yは水素、アルキル基、アリル基、アラルキル基を示し、Zはアルキル基またはアリル基を示し、R₁₁はアルキル基、アラルキル基またはアリル基を示す。)

このフルギド系ホトクロミック化合物は、これに近紫外線を照射すると、500～650nmに最大吸収を持つ着色体に変化する特性を有しており、この長波長吸収特性により、半導体レーザー等を利用しての光読み取り、光書き込みが可能となるものである。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、この化合物は不安定なピロール環を有するため、その製造に際して極めて合成収率が低い欠点がある。

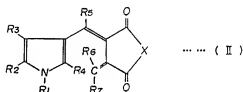
上記公報に示された化合物である(E)- α -(2,5-ジメチル-1-フェニル-3-ビリル)エチリデン(イソプロピリデン)コハク酸無水物を本公報記載の合成法によって合成したときの収率はわずか0.21%であり、同様の化合物である(E)- α -(2,5-ジメチル-1-(p-メト

キシフェニル)-3-ビリル)エチリデン(イソプロピリデン)コハク酸無水物の合成収率は0.13%である。

(問題点を解決するための手段)

この発明では、このようなフルギド化合物のピロール環の5位の電子吸引基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、エステル基、カルバモイル基などの電子吸引基を配してピロール環の安定化を計り、合成収率を向上させた。

すなわち、この発明のホトクロミック化合物は、次の一般式(II)で表わされるものである。



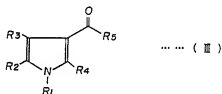
(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆およびR₇はそれぞれ水素、ハロゲン、アルキル基、アリル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリアルコキシ基、ビリル基、フリル基、チエニル基、アミ

ノ基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基を示し、R₂はシアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、エステル基、カルバモイル基を示し、Xは酸基またはN-R₈基(R₈は水素、アルキル基、アリル基、アラルキル基を示す。)を示す。)

このような構造を有するフルギド系化合物は、そのピロール環が5位の電子吸引基(R₂)で安定化されることになるので、合成収率が高くなり、従来のものに比べて10倍以上となる。

また、この化合物は、ホトクロミック性を示し近紫外線を照射すると、開環型から閉環型に変化して着色体となり、これに可視光を照射すると開環型に変化し、無色体に戻る。このような特性を有することから、この化合物は光記録、記憶材料、複写材料、感光材料、光学フィルタ、ディスプレイ材料、装飾材料などに使用することができる。また、着色体の吸収波長が500～650nmと半導体レーザーの発光波長を包含するため、半導体レーザーによる光書き込み、光読み取りが可能となる。

この発明のホトクロミック化合物は、別紙に示すようにコハク酸ジエステルと次の一般式(III)で示されるケトンとからストップ縮合により合成することができる。



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は一般式(II)の置換基と同一である。)

(実施例)

(実施例1)

(E)- α -(5-シアノ-1,2-ジメチル-3-ビリルエチリデン)(イソプロピリデン)コハク酸無水物の合成

水素化ナトリウム5gが溶解されたトルエン100mlを加熱し、これに3-アセチル-5-シアノ-1,2-ジメチルピロール10gとイソプロピリデンコハク酸ジエチル14gとの混合物を滴下

した。反応終了後、生じた半エステルを5%水酸化カリウムエタノール溶液 500ml に溶解し、遠慮させて加水分解した。次に、これによって生じた酸を無水酢酸 100ml に溶解し、加熱した。反応物をカラムクロマトグラフィ（展開溶媒：クロロホルム）によって分餾したのち、クロロホルム-ヘキサンから再結晶を行い、上記フルギド化合物 0.35 g を得た。収率は 2.0% であった。

このフルギド化合物の融点は 172~178℃ であり、NMR スペクトルによる同定を以下に示す。

| δ (ppm) | 溶媒 CDCl_3 , 内部標準 TMS |
|----------------|-------------------------------|
| 0.93 (S) 3H | (R ₆ メチル基) |
| 1.08 (S) 3H | (R ₄ メチル基) |
| 2.23 (S) 3H | (R ₇ メチル基) |
| 2.57 (S) 3H | (R ₅ メチル基) |
| 3.67 (S) 3H | (R ₁ メチル基) |
| 6.92 (S) 1H | (R ₃ 水素) |

(試験例 1)

実施例 1 で得られたフルギド化合物をトルエンに溶解して濃度 1×10^{-4} モル/リットルの溶液

0.02ml を加熱し、これに 3-アセチル-5-カルバモイル-1, 2-ジメチルピロール 12 g とイソプロピリデンコハク酸無水物 14 g との混合物を滴下し、以下実施例 1 と同様の操作によって上記フルギド化合物 0.31 g を得た。収率は 1.6% であった。

このフルギド化合物の融点は 208~222℃ (分解) であった。NMR スペクトルによる同定を以下に示す。

| δ (ppm) | 溶媒 アセトン- d_6 , 内部標準 TMS |
|--------------------|------------------------------|
| 1.22 | (S) 3H (R ₆ メチル基) |
| 2.02 | (S) 3H (R ₄ メチル基) |
| 2.22 | (S) 3H (R ₇ メチル基) |
| 2.53 | (S) 3H (R ₅ メチル基) |
| 3.80 | (S) 3H (R ₁ メチル基) |
| 6.31 ~ 6.72 (b) 2H | (R ₂ カルバモイル基) |
| 6.78 | (S) 1H (R ₃ 水素) |

(試験例 2)

実施例 2 で得られたフルギド化合物をトルエンに溶解して濃度 1×10^{-4} モル/リットルの溶液

を調製した。この溶液に、80 W/cm のメタルハライドランプ（ウシオ電機製）を光源とし東芝ガラス製フィルター（UV-036C）を用いて波長 310 ~ 380nm の紫外光を 1 分間照射したところ、溶液は着色し、波長 572nm に極大吸収を有する閉環型に変化した。

つぎに、50 W ハロゲンランプ（フィリップ社製）を光源とし、東芝ガラス製フィルター（Y-50）を用い、500nm 以上の波長の光を 1 分間照射したところ、着色が消え、元の開環型に戻った。

そこで、310 ~ 380nm の紫外光と 500nm 以上の可視光とを 10 回交互に繰り返し照射し、その際の吸収スペクトルの変化を測定した。その結果を第 1 図に示す。第 1 図中各スペクトルに付した数字は発色繰り返し回数を表す。

(実施例 2)

(E)- α -(5-カルバモイル-1, 2-ジメチル-3-ピリルエチリデン) (イソプロピリデン) コハク酸無水物の合成

水素化ナトリウム 5 g が溶解されたトルエン 1

を調製した。この溶液に、80 W/cm のメタルハライドランプ（ウシオ電機製）を光源とし東芝ガラス製フィルター（UV-036C）を用いて波長 310 ~ 380nm の紫外光を 1 分間照射したところ、溶液は着色し、波長 614nm に極大吸収を有する閉環型に変化した。

つぎに、50 W ハロゲンランプ（フィリップ社製）を光源とし、東芝ガラス製フィルター（Y-50）を用い、500nm 以上の波長の光を 1 分間照射したところ、着色が消え、元の開環型に戻った。

そこで、310 ~ 380nm の紫外光と 500nm 以上の可視光とを 10 回交互に繰り返し照射し、その際の吸収スペクトルの変化を測定した。その結果を第 2 図に示す。第 2 図中各スペクトルに付した数字は発色繰り返し回数を表す。

(比較例 1)

(E)- α -(2,5-ジメチル-1-フェニル-3-ピリル)エチリデン (イソプロピリデン) コハク酸無水物の合成

水素化ナトリウム 5.7 g が溶解されたトルエン

100℃を加熱し、これに3-アセチル-2,5-ジメチル-1-フェニルピロール15gとイソプロピリデンコハク酸ジエチル15gとの混合物を滴下し、以下実施例1と同様の操作によって上記フルギド化合物0.05gを得た。合成収率は0.21%であった。

(比較例2)

(E)-α-(2,5-ジメチル-1-(p-メトキシフェニル)-3-ビリル)エチリデン(イソプロピリデン)コハク酸無水物の合成

水素化ナトリウム5.1gが溶解されたトルエン100mlを加熱し、これに3-アセチル-2,5-ジメチル-1-(p-メトキシフェニル)ピロール15gとイソプロピリデンコハク酸ジエチル14gとの混合物を滴下し、以下実施例1と同様の操作によって上記フルギド化合物0.03gを得た。合成収率は0.13%であった。

(発明の効果)

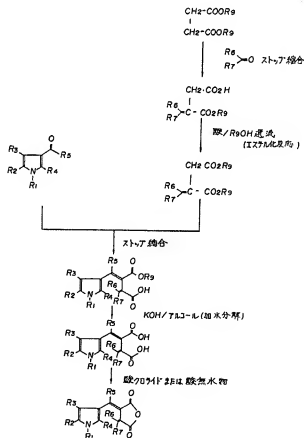
以上説明したように、この発明のホトクロミック化合物は、フルギド化合物のピロール環の5位

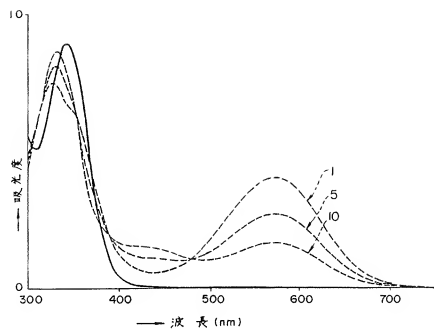
に電子吸引基を配してピロール環を安定化したものである。これを合成する際の合成収率が高いものとなる。また、このホトクロミック化合物の着色体の吸収波長が550～650nmと長波長であるので、半導体レーザーによる光読み取り、光書き込みが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

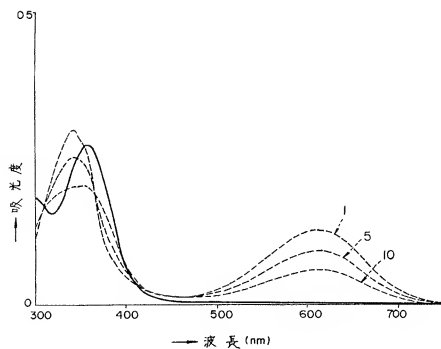
第1図は、この発明の化合物の1つである(E)-α-(5-シアノ-1,2-ジメチル-3-ビリルエチリデン)(イソプロピリデン)コハク酸無水物の近紫外光および可視光の交互的な照射にともなう吸収スペクトルの変化を示す図、第2図はこの発明の化合物の1つである(E)-α-(5-カルバモイル-1,2-ジメチル-3-ビリルエチリデン)(イソプロピリデン)コハク酸無水物の近紫外光および可視光の交互的な照射にともなう吸収スペクトルの変化を示す図である。

出願人 日本楽器製造株式会社





第 1 图



第 2 图